

SURFACE-TREATING COMPOSITION AND SURFACE-TREATMENT OF SUBSTRATE USING THE COMPOSITION

Patent number: JP9111224
Publication date: 1997-04-28
Inventor: MORINAGA HITOSHI; FUJISUE MASAYA
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- international: C09K3/00; C09K3/00; C11D7/32; H01L21/304
- european:
Application number: JP19960229441 19960813
Priority number(s): JP19960229441 19960813; JP19950230700 19950817

Abstract of JP9111224

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition effective for preventing the contamination of a substrate surface with metallic impurities transferred from a surface- treating composition and capable of stably forming an extremely clean substrate surface and provide a treating method using the composition. **SOLUTION:** This composition contains a complexing agent as a metal deposition preventing agent in a liquid medium. The complexing agent is composed of (A) one or more compounds selected from complexing agents having a cyclic skeleton in the molecular structure and having one or more OH groups and/or O<-> groups bonded to the carbon atom constituting the ring (e.g. thylon or catechol) and (B) one or more compounds selected from complexing agents having one or more nitrogen atoms as donor atoms in the molecular structure (e.g. quinolinol or EDTA).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111224

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	1 1 2 1 0 8		C 0 9 K 3/00	1 1 2 Z 1 0 8 B
C 1 1 D 7/32			C 1 1 D 7/32	
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 L

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-229441

(22) 出願日 平成8年(1996)8月13日

(31) 優先権主張番号 特願平7-230700

(32) 優先日 平7(1995)8月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 森永 均

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

三菱化学株式会社黒崎開発研究所内

(72) 発明者 藤末 昌也

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

三菱化学株式会社黒崎開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 表面処理組成物及びそれを用いた基体表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 表面処理組成物から基体表面への金属不純物の汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基体表面を達成する事ができる表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法を提供する。

【解決手段】 液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する表面処理組成物において、該錯化剤は、(A群) 分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び／又はO⁻基を1つ以上有する錯化剤 (例えば、タイロン、カテコール)、及び (B群) 分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤 (例えば、キノリノール、EDTA) の各群から各々少なくとも1種選ばれる錯化剤からなる表面処理組成物及びこの表面処理組成物を用いる基体の表面処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する表面処理組成物において、該錯化剤は、(A群)分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び／又はO⁻基を1つ以上有する錯化剤、及び(B群)分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤の各群から各々少なくとも1種選ばれる錯化剤からなる事を特徴とする表面処理組成物。

【請求項2】前記B群においてドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤が、アミノ基、イミノ基、ニトリロ基(第3窒素原子)、チオシアネート基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、アゾキシ基、ジアゾニウム基及びアジド基から選ばれる少なくとも1種の配位基を有する事を特徴とする請求項1に記載の表面処理組成物。

【請求項3】前記A群の錯化剤はOH基及び／又はO⁻基を少なくとも2個有し、B群の錯化剤はイミノカルボン酸基又は複素環式多環アミノ基を有する事を特徴とする請求項1または2に記載の表面処理組成物。

【請求項4】金属付着防止剤の含有量が10⁻⁷～2重量%である事を特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の表面処理組成物。

【請求項5】液媒体がアルカリ性水溶液である事を特徴とする請求項1に記載の表面処理組成物。

【請求項6】アルカリ性水溶液がアンモニア及び過酸化水素を含有して成る事を特徴とする請求項5に記載の表面処理組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれか1項に記載の表面処理組成物を用いて基体の表面処理を行う事を特徴とする基体の表面処理方法。

【請求項8】基体が半導体基板である事を特徴とする請求項7に記載の基体の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法に係わる。より詳細には、液媒体を主成分とする表面処理組成物を用いて基体の表面処理を行う際、その表面処理組成物から基体表面への金属不純物による汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基体表面を達成する事ができる表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】超LSIや、TFT液晶等に代表される各種デバイスの高集積化に伴い、デバイスに使用されている基板表面の清浄化への要求は益々厳しいものになっている。清浄化を妨げるものとして各種物質による汚染があり、汚染の中でも特に金属による汚染はデバイスの電気的特性を劣化させるものであり、かかる劣化を防止

するためにはデバイスが形成される基板表面における金属不純物の濃度を極力低下させる必要がある。そのため、基板表面を洗浄剤により洗浄する事が一般に行われている。

【0003】従来より、この種の洗浄剤には、水、電解イオン水、酸、アルカリ、酸化剤、界面活性剤等の水溶液、あるいは有機溶媒等が一般に使用されている。洗浄剤には優れた洗浄性能と共に、洗浄剤から基板への金属不純物による逆汚染を防止するため、洗浄剤中の不純物濃度が極めて低いレベルである事が要求されている。かかる要求を満たすため、洗浄に使用される半導体用薬品の高純度化が推進され、精製直後の薬品に含まれる金属不純物濃度は、現在の分析技術では検出が難しいレベルにまで達している。このように、洗浄剤中の不純物が検出困難なレベルにまで達しているにもかかわらず、いまだ高清浄な基体表面の達成が難しいのは、洗浄槽において、基板から除去された金属不純物が、洗浄剤それ自体を汚染する事が避けられないためである。すなわち、基体表面から一旦脱離した金属不純物が洗浄剤中に混入して洗浄剤を汚染し、汚染された洗浄剤から金属不純物が基板に付着(逆汚染)してしまうためである。

【0004】半導体洗浄工程においては、[アンモニア+過酸化水素+水]溶液による洗浄(SC-1洗浄)(RCA Review, p.187-206, June(1970)等)が、広く用いられている。本洗浄は通常、40～90℃で行われ、溶液中の組成比としては通常(30重量%アンモニア水):(31重量%過酸化水素水):(水)=0.05:1:5～1:1:5程度で使用に供されている。しかし、本洗浄法は高いパーティクル除去能力や有機物除去能力を持つ反面、溶液中にFeやAl、Zn、Ni等の金属が極微量存在すると、基板表面に付着して逆汚染してしまうという問題がある。このため、半導体洗浄工程においては、通常、[アンモニア+過酸化水素+水]溶液洗浄の後に、[塩酸+過酸化水素+水]溶液洗浄(SC-2洗浄)等の酸性洗浄剤による洗浄を行い、基板表面の金属汚染を除去している。それ故、洗浄工程において、高清浄な表面を効率よく、安定的に得るために、かかる逆汚染を防止する技術が求められていた。

【0005】更に、液中の金属不純物が基板表面に付着する問題は、洗浄工程のみならず、シリコン基板のアルカリエッチングや、シリコン酸化膜の希フッ酸によるエッチング工程等の、溶液を使用する基板表面処理工程全般において大きな問題となっている。希フッ酸エッチング工程では、液中にCuやAu等の貴金属不純物があると、シリコン表面に付着して、キャリアライフタイム等のデバイスの電気的特性を著しく劣化させる。また、アルカリエッチング工程では、液中にFeやAl等の微量金属不純物があると、これらが基板表面に容易に付着してしまい、品質に悪影響を及ぼす。そこで、溶液による表面処理工程におけるかかる汚染を防止する技術も強く

求められている。

【0006】これらの問題を解決するために、表面処理剤にキレート剤等の錯化剤を添加し、液中の金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉し、基板表面への付着を防止する方法が提案されている。例えば、特開昭50-158281では、テトラアルキル水酸化アンモニウム水溶液に、シアン化アンモニウムやエチレンジアミン4酢酸(EDTA)等の錯化剤を添加し、半導体基板表面への金属不純物の付着を防止する事を提案している。特開平3-219000ではカテコール、タイロン等のキレート剤、特開平5-275405ではホスホン酸系キレート剤または縮合リン酸等の錯化剤、特開平6-163495ではヒドラゾン誘導体等の錯化剤を、[アンモニア+過酸化水素+水]等のアルカリ性洗浄液に夫々添加して基板への金属不純物付着を防止し、これによって、パーティクル、有機物汚染と共に、金属汚染のない基板表面を達成する事を提案している。

【0007】しかしながら、これらの錯化剤を添加した場合、特定の金属(例えば、Fe)に関しては付着防止、あるいは除去効果が見られたものの、処理液や基板を汚染しやすいFe以外の金属(例えば、Al)については上記錯化剤の効果が極めて小さく、大量の錯化剤を添加しても十分な効果が得られないという問題があった。この問題を解決するために特開平6-216098ではホスホン酸系キレート剤等のキレート剤を添加した[アンモニア+過酸化水素+水]洗浄液で基板を洗浄し、次いで1ppm以上のフッ酸水溶液でリンスする方法を提案しているが、この方法では、ホスホン酸系キレート剤を添加した洗浄液では基板表面のAl汚染を十分に低減できないため、後工程で1ppm以上のフッ酸水溶液を用いて、Alをエッチングによって除去しようと言うものである。この様に、従来の金属付着防止方法は効果が十分とは言えず、基板の清浄化が必要な場合には、後工程で金属汚染を除去せざるを得ず、これにより、工程数が増えて、生産コスト増大の原因となっていた。このように、表面処理組成物から基体表面への金属不純物汚染を防止するため、様々な錯化剤の添加によって付着防止が試みられているが、いまだ十分な改善がなされず、汚染防止技術はいまだ達成されていない現状にある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、表面処理組成物から基体表面への金属不純物の汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基体表面を達成する事ができる表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法を提供する事を目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面処理組成物中に金属付着防止剤として特定の2種以上の錯化剤を添加含有せしめると、錯化剤が1種の場合に比べ、処理

液から基体への金属不純物の付着防止効果が著しく向上するとの新規な知見に基づいて達成されたものである。すなわち本発明の要旨は、液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する表面処理組成物において、該錯化剤は、(A群)分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び/又はO⁻基を1つ以上有する錯化剤、及び(B群)分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤の各群から各々少なくとも1種選ばれた錯化剤からなる表面処理組成物及びこの表面処理組成物を用いた基体の表面処理方法に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の表面処理組成物は、その中に金属付着防止剤として特定の2種以上の錯化剤を含有する事を特徴とするものである。この特定の2種以上の錯化剤は、以下に定義するA群から選択される1種以上の錯化剤と、B群から選択される1種以上の錯化剤からなるものである。なお、本発明における表面処理組成物とは、基体の洗浄、エッチング、研磨、成膜等を目的として用いられる表面処理剤の総称である。

【0011】A群の錯化剤とは、分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び/又はO⁻基を1つ以上有する錯化剤である。分子構造中の環状骨格としては、脂環式化合物、芳香族化合物或いは複素環式化合物に対応する環状骨格のいずれでも良く、これらの環状骨格が分子構造中に1つ以上あり、なおかつ、この環を構成する炭素原子と結合したOH基及び/又はO⁻基を1つ以上有するものである。この様な錯化剤の具体例としては以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、具体例は、OH基を有する化合物として例示するが、そのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等の対応する塩も包含するものである。

【0012】(1) OH基を1つのみ有するフェノール類及びその誘導体

フェノール、クレゾール、エチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、メトキシフェノール、サリチルアルコール、クロロフェノール、アミノフェノール、アミノクレゾール、アミドール、*p*-(2-アミノエチル)フェノール、サリチル酸、*o*-サリチルアニリド、ナフトール、ナフトールスルホン酸、7-アミノ-4-ヒドロキシ-2-ナフタレンジスルホン酸など。

【0013】(2) OH基を2つ以上有するフェノール類及びその誘導体

カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、4-メチルピロカテコール、2-メチルヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 5-ベンゼントリオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール、2-メチルフロログルシノール、2, 4, 6-トリメチルフロログルシノール、1, 2,

3, 5-ベンゼンテトラオール、ベンゼンヘキサオール、タイロン、アミノレゾルシノール、2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシアセトフェノン、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ-6-メチル安息香酸、ナフタレンジオール、ナフタレントリオール、ニトロナフトール、ナフタレントラオール、ビナフチルジオール、4, 5-ジヒドロキシ-2, 7-ナフタレンジルスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、1, 2, 3-アントラセントリオール、1, 3, 5-トリス〔(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル) アミノ) メチル) ベンゼン〕[MECAM]、1, 5, 10-トリス(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル)-1, 5, 10-トリアザデカン[3, 4-LICAM]、1, 5, 9-トリス(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル)-1, 5, 9-サイクロトリアザトリデカン[通称3, 3, 4-CYCAM]、1, 3, 5-トリス〔(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル) カルバミド〕ベンゼン[TRIMCAM]、エンテロバクチン、エナンシロエンテロバクチンなど。

【0014】(3) ヒドロキシベンゾフェノン類
ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6-ペンタヒドロキシベンゾフェノンなど。

【0015】(4) ヒドロキシベンズアニリド類
o-ヒドロキシベンズアニリドなど。

(5) ヒドロキシアニル類
グリオキザールビス(2-ヒドロキシアニル) など。

(6) ヒドロキシビフェニル類
ビフェニルテトラオールなど。

【0016】(7) ヒドロキシキノン類及びその誘導体
2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、5-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、ジヒドロキシアントラキノン、1, 2-ジヒドロキシ-3-(アミノメチル)アントラキノン-N, N'-2-酢酸[アリザリンコンプレキサン]、トリヒドロキシアントラキノンなど。

【0017】(8) ジフェニルまたはトリフェニルアルカン誘導体

ジフェニルメタン-2, 2'-ジオール、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリオール、4, 4'-ジヒドロキシフクソン、4, 4'-ジヒドロキシ-3-メチルフクソン、ピロカテコールバイオレット[PV] など。

【0018】(9) アルキルアミンのフェノール誘導体
エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]、N, N-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N-2-酢酸[HBED]、エチ

レンジアミンジヒドロキシメチルフェニル酢酸[EDDHMA] など。

【0019】(10) アルキルエーテルのフェノール誘導体

3, 3'-エチレンジオキシジフェノールなど。

【0020】(11) アゾ基を有するフェノール類及びその誘導体

4, 4'-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2, 2'-スチルベンジルスルホン酸2アンモニウム[スチルバゾ]、2, 8-ジヒドロキシ-1-(8-ヒドロキシ-3, 6-ジスルホ-1-ナフチルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、o, o'-ジヒドロキシアゾベンゼン、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルアゾ)-4-ナフタレンスルホン酸[カルマガイト]、クロロヒドロキシフェニルアゾナフトール、1', 2'-ジヒドロキシ-6-ニトロ-1, 2'-アゾナフタレン-4-スルホン酸[エリオクロームブラックT]、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、5-クロロ-2-ヒドロキシ-3-(2, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ)ベンゼンスルホン酸[ルモガリオン]、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフタレン酸[NN]、1, 8-ジヒドロキシ-2-(4-スルホフェニルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-2, 7-ビス(5-クロロ-2-ヒドロキシ-3-スルホフェニルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-2, 7-ビス(2-スルホフェニルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、2-[3-(2, 4-ジメチルフェニルアミノカルボキシ)-2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ]-3-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、2-[3-(2, 4-ジメチルフェニルアミノカルボキシ)-2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ]フェノールなど。

【0021】(12) OH基を有する複素環式化合物類及びその誘導体

8-キノリノール、2-メチル-8-キノリノール、キノリンジオール、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール、2-アミノ-4, 6, 7-プテリジントリオール、5, 7, 3', 4'-テトラヒドロキシフラボン[ルテオリン]、3, 3'-ビス[N, N-ビス(カルボキシメチル)アミノメチル]フルオレセイン[カルセイ]、2, 3-ヒドロキシピリジンなど。

【0022】(13) OH基を有する脂環式化合物類及びその誘導体、

シクロペンタノール、クロコン酸、シクロヘキサノール、シクロヘキサンジオール、ジヒドロキシジキノール、トロボロン、6-イソプロピルトロボロンなど。

【0023】本発明の表面処理組成物は、金属付着防止

剤として上記A群から選ばれる錯化剤を少なくとも1種含有する必要がある。錯化剤の選択にあたっては、基板表面に要求される清浄度レベル、錯化剤コスト、添加する表面処理組成物中における化学的安定性等から総合的に判断し、選択される為、一概にどの錯化剤が最も優れているとは言えないが、表面処理組成物中における含有量一定の際の金属付着防止効果の点では、特にエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]等のアルキルアミンのフェノール誘導体、カテコール、タイロン等のOH基を2つ以上有するフェノール類及びその誘導体が優れており好ましく用いられる。また、化学的安定性の点では、エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]等のアルキルアミンのフェノール誘導体が優れており、錯化剤の生産コストの点では8-キノリノール、カテコール、タイロン等がそれぞれ優れており、これらを重視する場合には好ましく用いられる。更に、錯化剤がOH基に加えて、スルホン酸基、カルボキシル基を有するものが金属付着防止効果、化学的安定性がともに優れているので好ましい。

【0024】B群の錯化剤とは、分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤である。本発明において、ドナー原子である窒素原子とは、金属との配位結合に必要な電子を供給する事ができる窒素原子を言う。この様な窒素原子を有する配位基としては、アミノ基、イミノ基、ニトリロ基(第3窒素原子)、チオシアネート基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、アゾキシ基、ジアゾニウム基、アジド基等が挙げられる。これらの配位基を有する錯化剤としては、具体的には以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0025】(1) モノアミン類

エチルアミン、イソプロピルアミン、ビニルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、N-メチルエチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルアミン、アニリン、トルイジン、エチルアニリン、キシリジン、チミルアミン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、ジフェニルアミン、N-メチルジフェニルアミン、ビフェニルアミン、ベンジジン、クロロアニリン、ニトロソアニリン、アミノベンゼンスルホン酸、アミノ安息香酸など。

【0026】(2) ジアミン及びポリアミン類

エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノベンゼン、トルエンジアミン、N-メチルフェニレンジアミン、トリアミノベンゼン、アミノジフェニルアミン、ジアミノフェニルアミンなど。

【0027】(3) アミノアルコール類

エタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-

2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-(エチルアミノ)エタノール、2, 2'-イミノジエタノール、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミンなど。

【0028】(4) アミノフェノール類

アミノフェノール、p-アミノフェノール硫酸塩、(メチルアミノ)フェノール、アミノレゾルシノールなど。

【0029】(5) アミノ酸類

グリシン、グリシンエチルエステル、サルコシン、アラニン、アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、イソバリン、ノロイシン、ロイシン、イソロイシン、セリン、L-トレオニン、システイン、シスチン、メチオニン、オルニチン、リシン、アルギニン、シトルリン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グルタミン、β-ヒドロキシグルタミン酸、N-アセチルグリシン、グリシルグリシン、ジグリシルグリシン、フェニルアラニン、チロシン、L-チロキシン、N-フェニルグリシン、N-ベンゾイルグリシンなど。

【0030】(6) イミノカルボン酸類

イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、ニトリロ3プロピオン酸、エチレンジアミン2酢酸[EDDA]、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、ヒドロキシアリルエチレンジアミン4酢酸[EDTA-OH]、トランス-1, 2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸[CyDTA]、ジヒドロキシアリルグリシン[DHGE]、ジアミノプロパノール4酢酸[DPTA-OH]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]、エチレンジアミン2プロピオン2酢酸[EDDP]、グリコールエーテルジアミン4酢酸[GEDTA]、1, 6-ヘキサメチレンジアミン4酢酸[HDTA]、ヒドロキシアリルイミノ2酢酸[HIDA]、メチルEDTA(ジアミノプロパン4酢酸)、トリエチレントトラミン6酢酸[TTHA]、3, 3'-ジメトキシベンジジン-N, N, N', N'-4酢酸など。

【0031】(7) イミノホスホン酸類

エチレンジアミン-N, N'-ビス(メチレンホスホン酸)[EDDPO]、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)[EDTPO]、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)[NTPO]、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)[ETTPPO]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)[PDTPMP]など。

【0032】(8) 複素環式アミン類

ピリジン、コニリン、ルチジン、ピコリン、3-ピリジノール、イソニコチン酸、ピコリン酸、アセチルピリジン、ニトロピリジン、4-ピリドン、ピピリジル、2, 4, 6-トリス(2-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジン[TPTZ]、3-(2-ピリジル)-5, 6-ピ

ス(4-スルフォニル)-1, 2, 4-トリアジン[P DTS]、syn-フェニル-2-ピリジルケトキシム[PPKS]などのピリジン類、キノリン、キナルジン、レビジン、ジメチルキノリン、8-キノリノール、2-メチル-8-キノリノール、メトキシキノリン、クロロキノリン、キノリンジオール、キナルジン酸、キニン酸、ニトロキノリン、キヌリン、キヌレン酸、8-アセトキシキノリン、ピシンコニン酸などのキノリン類、イソキノリン類、アクリジン、9-アクリドン、フェナントリジン、ベンゾキノリン、ベンゾイソキノリンなどのベンゾキノリン類、ナフトキノリンなどのナフトキノリン類、*o*-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、バソクプロイン、バソクプロインスルホン酸、バソフェナントロリン、バソフェナントロリンスルホン酸、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンなどのフェナントロリン類。

【0033】更に、ピラゾール、5-ピラロゾンなどのピラゾール類、イミダゾール、メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、2-イミダゾリン、イミダゾリジン、エチレン尿素などのイミダゾリンおよびイミダゾリジン類、ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール類、ジアジン、ピリミジン、ピラジンなどのジアジン類、ウラシル、チミンなどのヒドロピリミジン類、ピペラジンなどのピペラジン類、シンノリン、フェナジンなどのベンゾジアジンおよびジベンゾジアジン類、トリアジン類、プリン類、オキサゾール、4-オキサゾロン、イソオキサゾール、アゾキシムなどのオキサゾールおよびイソオキサゾール類、4H-1, 4-オキサジン、モルホリンなどのオキサジン類、チアゾールおよびベンゾチアゾール類、イソチアゾール類、チアジン類、ピロール類、ピロリン類およびピロリジン類、インドール類、インドリン類、イソインドール類、カルバゾール類、インジゴ類、ポルフィリン類など。

【0034】(9)アミド及びイミド類
カルバミン酸、カルバミド酸アンモニウム、オキサミド酸、オキサミド酸エチル、N-ニトロカルバミド酸エチル、カルバニル酸、カルバニロニトリル、オキサニル酸、ホルムアミド、ジアセトアミド、ヘキサナアミド、アクリルアミド、乳酸アミド、シアノアセトアミド、オキサミド、スクシニアミド、サリチルアミド、ニトロベンズアミド、スクシニイミド、マレイミド、フタル酸イミドなど。

【0035】(10)アニリド類
ホルムアニリド、アセトアニリド、ヒドロキシアニリド、クロロアニリド、メトキシアセトアニリド、オキサニリドなど。

【0036】(11)尿素、チオ尿素及びその誘導体
尿素、N-メチル尿素、N, N'-エチリデン尿素、アロファン酸、グリコルル酸、オキサリル酸、ピウレッ

ト、N-ニトロ尿素、アゾジカルボンアミド、チオ尿素、メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素など。

【0037】(12)オキシム類
ホルムアルドキシム、*p*-ベンゾキノンジオキシム、ベンズアルドキシム、ベンジルジオキシムなど。

【0038】(13)窒素同士が結合した配位基を有するもの

アゾベンゼン、アゾトルエン、メチルレッド、アゾベンゼンジカルボン酸、ヒドロキシアゾベンゼン、アゾキシベンゼンなどのヒドラジン及びヒドラジド類として、フェニルヒドラジン、*p*-ブロモフェニルヒドラジン、*p*-ニトロフェニルヒドラジン、N', -フェニルアセトヒドラジドなどのアゾおよびアゾキシ化合物類、ヒドラゾベンゼン、ヒドラゾ2安息香酸などのヒドラゾ化合物類、オキサリックビス(サリシリデンヒドラジド)、サリシルアルデヒド(2-カルボキシフェニル)ヒドラゾン、ベンズアルデヒドヒドラゾン、アセトアルデヒドフェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン類、ベンジリデンアジンなどのアジン類、ベンゾイルアジドなどのアジド類、ベンゼンジアゾニウムクロリドなどのジアゾニウム塩類、ベンゼンジアゾヒドロキシドなどのジアゾ化合物類、セミカルバジドなどのセミカルバジド類、チオセミカルバジドなどのチオセミカルバジド類など。

【0039】(14)その他
アジ化アンモニウム、アジ化ナトリウムなどのアジ化合物類、アセトニトリルなどのニトリル類、アミド硫酸、イミド2硫酸、ニトリド3硫酸、チオシアン酸、チオシアン酸アンモニウムなど。

【0040】上記B群の中でも、表面処理組成物中における含有量一定の際の金属付着防止効果の点では、特にグリシン等のアミノ酸類、イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]等のイミノカルボン酸類、8-キノリノール、*o*-フェナントロリン等の複素環式多環アミン類が優れており好ましく用いられる。

【0041】金属付着防止剤として加えられる錯化剤の添加量は、付着防止対象である液中の金属不純物の種類と量、基板表面に要求せられる清浄度レベルによって異なるので一概には決められないが、表面処理組成物中の総添加量として、通常 $10^{-7} \sim 2$ 重量%、好ましくは $10^{-6} \sim 0.1$ 重量%である。上記添加量より少なすぎると本発明の目的である金属付着防止効果が発現し難く、一方、多すぎてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、場合により基体表面に金属付着防止剤である錯化剤が付着する危険性が高くなるので好ましくない。

【0042】本発明の表面処理組成物中の主成分となる液媒体としては、特に限定されないが、通常、水、電解イオン水、酸、アルカリ、酸化剤、還元剤、界面活性剤等を溶解した水溶液、或いは有機溶媒、更にはこれらの混合溶液が用いられる。特に、半導体基板の洗浄やエツ

チングに用いられるアルカリ性水溶液や希フッ酸溶液においては、溶液中の金属不純物が基体表面に極めて付着し易いため、これらの溶液に、本発明に従い錯化剤を添加して使用するのが好ましい。

【0043】本発明に使用されるアルカリ性水溶液とは、そのpHが7よりも大きい水溶液を総称するものである。この水溶液のアルカリ性成分としては、特に限定されないが、代表的なものとしてアンモニアが挙げられる。また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等のアルカリ性塩類、或いはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAM)、トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩ヒドロキシドなども用いられる。これらのアルカリは、2種以上添加しても何等差し支えなく、通常表面処理組成物全溶液中における全濃度が0.01~30重量%になるように用いられる。また、水の電解によって得られるアルカリ電解イオン水も好ましく用いられる。さらに、このようなアルカリ性水溶液中には過酸化水素等の酸化剤が適宜配合されていても良い。半導体ウェハ洗浄工程において、ベア(酸化膜のない)シリコンを洗浄する際には、酸化剤の配合により、ウェハのエッチングや表面荒れを抑える事ができる。本発明のアルカリ性水溶液に過酸化水素を配合する場合には、通常表面処理組成物全溶液中の過酸化水素濃度が0.01~30重量%の濃度範囲になるように用いられる。

【0044】本発明に係わる錯化剤を表面処理組成物に配合する方法は特に限定されない。表面処理組成物を構成している成分(例えば、アンモニア水、過酸化水素水、水等)の内、いずれか一成分、あるいは複数成分にあらかじめ配合し、後にこれらの成分を混合して使用しても良いし、当該成分を混合した後に該混合液にこれを配合して使用しても良い。また、フェノール類、アミノ酸類、イミノカルボン酸類等の酸類を添加含有せしめる場合には、これらを酸の形態で添加しても良いし、アンモニウム塩等の塩の形態で添加しても良い。

【0045】本発明の表面処理組成物は基体の金属不純物汚染が問題となる半導体、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、磁性体、超伝導体等の基体の、洗浄、エッチング、研磨、成膜等の表面処理に用いられる。特に、高洗浄な基体表面が要求される半導体基板の洗浄、エッチングには本発明が好適に使用される。半導体基板の洗浄の中でも特に[アンモニア+過酸化水素+水]からなる洗浄液によるアルカリ洗浄に本発明を適用すると、該洗浄法の問題点であった基板への金属不純物付着の問題が改善され、これにより該洗浄によって、パーティクル、有機物汚染と共に、金属汚染のない高洗浄な基板表面が達成されるため、極めて好適である。

【0046】本発明の表面処理組成物が、金属不純物の

付着防止に極めて良好な効果を発揮する理由については、いまだ明かではないが、添加する特定の2種以上の錯化剤と金属イオンの間に何らかの混合効果が起こり、安定な水溶性金属錯体が極めて効果的に形成されるためと推定される。

【0047】本発明の表面処理組成物を洗浄液として基体の洗浄に用いる場合には、液を直接、基体に接触させる方法が用いられる。このような洗浄方法としては、洗浄槽に洗浄液を満たして基板を浸漬させるディップ式クリーニング、基板に液を噴霧して洗浄するスプレー式クリーニング、基板上に洗浄液を滴下して高速回転させるスピン式クリーニング等が挙げられる。本発明においては、上記洗浄方法の内、目的に応じ適当なものが採用されるが、好ましくはディップ式クリーニングが用いられる。洗浄時間については、適当な時間洗浄されるが、好ましくは10秒~30分、より好ましくは30秒~15分である。時間が短すぎると洗浄効果が十分でなく、長すぎるとスループットが悪くなるだけで、洗浄効果は上がらず意味がない。洗浄は常温で行っても良いが、洗浄効果を向上させる目的で、加温して行う事もできる。また、洗浄の際には、物理力による洗浄方法と併用させても良い。このような物理力による洗浄方法としては、たとえば、超音波洗浄、洗浄ブラシを用いた機械的洗浄などが挙げられる。

【0048】

【実施例】次に実施例を用いて、本発明の具体的態様を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1~1.5及び比較例1~1.2

アンモニア水(30重量%)、過酸化水素水(31重量%)及び水を0.25:1:5の容量比で混合して、得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、この水性溶媒に、金属付着防止剤として表-1に記載の本発明の特定の2種以上の各種錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調製した。なお、比較のため、該水性溶媒に、実施例で用いた錯化剤の内1種の錯化剤添加したもの、特開平3-219000に記載の錯化剤であるカテコール、タイロン、カテコール+クエン酸を添加したもの、特開平5-275405に記載の錯化剤であるEDTPO[エチレンジアミンテトラキス(メチルホスホン酸)]を添加したもの、特開平6-163495に記載の錯化剤であるオキサリックス(サリシリデンヒドラジド)を添加したもの、及び錯化剤を一切添加しないものも調製した。

【0049】こうして調製した表面処理液に、Al及びFeを10ppbずつ、各々塩化物として添加した後、清浄なシリコンウェハ(p型、CZ、面方位(100))を10分間浸漬した。浸漬の間、表面処理液の液温は、加温して40~50℃に保持した。浸漬後のシリコンウェハは、超純水で10分間オーバーフロー rins

した後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面に付着したAl及びFeを定量した。シリコンウェハ上に付着したAl及びFeはフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により

表-1

該金属量を測定し、基板表面濃度 (atoms/cm²) に換算した。その結果を表-1に示す。

【0050】

【表1】

No.	金属付着防止剤 (添加量/重量%)		金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
	A群	B群	Al	Fe
実施例	1 EDDHA (0.01)	8-キノリノール (0.01)	<9	<6
	2 EDDHA (0.01)	ケリシン (0.01)	<9	<6
	3 EDDHA (0.01)	o-フェナントロリン (0.01)	<9	<6
	4 カテコール (0.01)	8-キノリノール (0.01)	<9	<6
	5 タイロツ (0.01)	8-キノリノール (0.01)	<9	<6
	6 タイロツ (0.01)	o-フェナントロリン (0.01)	<9	<6
	7 タイロツ (0.01)	ケリシン (0.01)	<9	<6
	8 タイロツ (0.01)	イミ2酢酸 (0.01)	<9	<6
	9 タイロツ (0.01)	ニトロ3酢酸 (0.01)	<9	<6
	10 タイロツ (0.01)	EDTA (0.01)	<9	<6
	11 タイロツ (0.01)	エチレンジアミン (0.01)	40	<6
	12 タイロツ (0.01)	トリエタノールアミン (0.01)	44	<6
	13 タイロツ (0.01)	オキサリキビス(サリシルチンヒド*ラジ*ト*) (0.01)	<9	<6
	14 タイロツ (0.01)	アジ*化ナトリウム (0.01)	44	<6
	15 タイロツ (0.01)	アセトニル (0.01)	18	<6
比較例	1 なし		1800	200
	2 EDDHA (0.01)		28	<6
	3 EDDHA (0.1)		27	<6
	4 カテコール (0.01)		330	<6
	5 タイロツ (0.01)		300	<6
	6 8-キノリノール (0.01)		1700	77
	7 8-キノリノール (0.1)		130	<6
	8 o-フェナントロリン (0.1)		1800	40
	9 EDTA (0.01)		1700	51
	10 EDTPO (0.1)		330	<6
	11 オキサリキビス(サリシルチンヒド*ラジ*ト*) (0.1)		1700	<6
	12 カテコール (0.01) + ケン酸 (0.01)		300	<6

【0051】実施例16及び比較例13

アンモニア水 (30重量%)、過酸化水素水 (31重量%) 及び水を1:1:10の容量比で混合して得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、この水性溶媒に、金属付着防止剤として表-2に記載の本発明の特定の2種の各種錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調製した。なお、比較のため、該水性溶媒に錯化剤を一切添加しないものも調製した。

【0052】こうして調製した表面処理液に、表面が金属で汚染されたシリコンウェハ (p型、CZ、面方位 (100)) を10分間浸漬し、金属汚染表面を洗浄し

た。浸漬の間、表面処理液の液温は、加温して40~50°Cに保持した。浸漬後のシリコンウェハは、超純水で10分間オーバーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面上の金属を定量した。シリコンウェハ表面上の金属はフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度 (atoms/cm²) に換算した。その結果を表-2に示す。

【0053】

【表2】

表-2

No.	金属付着防止剤 (添加量/重量%)		金属付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)		
	A群	B群	Al	Fe	Ca
洗浄前	—		3500	1100	350
実施例 16	EDDHA (0.01)	o-フタナトリウム (0.005)	<9	30	<6
比較例 13	なし		790	990	120

【0054】表-2に示したように、本発明の表面処理液を用いて基板を処理すると、液から基板表面への金属付着が防止されるばかりか、基板表面が金属で汚染されている場合には、汚染金属を除去することもできる。

【0055】

【発明の効果】本発明の表面処理組成物は、金属付着防止剤として特定の2種以上の錯化剤を含有する事により、表面処理組成物から基体表面へのAl、Fe等の金属不純物汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基体表面を達成する事ができる。特に、[アンモニア+過酸化水素+水]洗浄等に代表される半導体基板のアルカリ洗浄に本発明を適用すると、該洗浄法の問題点であった基板への金属不純物付着の問題が改善され、これにより該洗浄によって、パーティクル、有機物汚染と共に、金属汚染のない高清浄な基板表面が達成される。このため、従来、該洗浄の後に用いられてきた、[塩酸+過酸化水素+水]洗浄等の酸洗浄が省略でき、洗浄コスト、及び排気設備等のクリーンルームのコストの大幅な低減が可能となるため、半導体集積回路の工業生産上利するところ大である。

【0056】半導体、液晶等のデバイスを製造する際、エッチングや洗浄等のウェットプロセスには、基板表面

への金属不純物付着を防止するため、金属不純物濃度が0.1ppb以下の超純水及び超高純度薬品が用いられている。さらに、これらの薬液は、使用中に金属不純物が混入するため頻繁に交換する必要がある。しかし、本発明の表面処理組成物を用いれば、たとえ液中に多量の金属不純物が存在していても付着防止が可能のため、超高純度の薬液を使う必要がなく、また、薬液が使用中に金属不純物で汚染されても頻繁に交換する必要はないため、薬液およびその管理のコストの大幅な低減が可能である。

【0057】また、金属が表面に存在する基板のエッチングや洗浄の際には、処理される金属よりイオン化傾向の高い金属が不純物として洗浄液中に存在すると基板表面に電気化学的に付着するが、本発明の組成物を用いれば金属不純物は安定な水溶性金属錯体となるので、これを防止する事が出来る。また、本発明の組成物を基体を研磨する研磨剤スラリーに適用すれば、研磨剤スラリー中に多量存在し、基体の研磨と共にスラリー中に濃縮される金属不純物の基体への付着を防止できる。以上のよう、本発明の表面処理剤の波及的効果は絶大であり、工業的に非常に有用である。